



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C09D 7/12, 5/60, 183/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/06870
		(43) 国際公開日 1994年3月3日 (03.03.1994)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01360	(81) 指定国 DE, GB, JP, US.	
(22) 国際出願日 1993年9月22日 (22. 09. 93)	添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ		
特願平4/279367 特願平5/174885 特願平5/204560 特願平5/209933 特願平5/209934 特願平5/241937	1992年9月24日 (24. 09. 92) 1993年6月21日 (21. 06. 93) 1993年7月27日 (27. 07. 93) 1993年7月30日 (30. 07. 93) 1993年7月30日 (30. 07. 93) 1993年9月1日 (01. 09. 93)	JP JP JP JP JP JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP] 〒661 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大西和彦 (ONISHI, Kazuhiko) [JP/JP] 寺島弘和 (TERASHIMA, Hirokazu) [JP/JP] 磯崎 理 (ISOZAKI, Osamu) [JP/JP] 〒254 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa, (JP)		
(74) 代理人		
弁理士 片桐光治 (KATAGIRI, Mitsuiji) 〒107 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo, (JP)		

(54) Title : FINISH COATING COMPOSITION AND METHOD OF FORMING ITS COATING FILM

(54) 発明の名称 上塗り塗料組成物及びその塗膜形成方法

(57) Abstract

A finish coating composition for forming a coating film having particularly high weatherability and high contamination resistance, and a method of forming the coating film. The coating composition is prepared by adding a specific organosilicate and/or its condensate to a specific organic coating composition, and the surface of the coating film formed by this coating composition has a contact angle of up to 70° with respect to water after acid treatment. The method of forming the coating film comprises applying the coating composition to a substrate to form a coating film and then treating the surface of the coating film by an acid. According to the present invention, a coating film having excellent weatherability and contamination resistance can be obtained.

(57) 要約

本発明は、特に耐候性および耐汚染性に優れた塗膜を形成する上塗り塗料組成物及びその塗膜形成方法に係る。

本発明は、特定の有機塗料組成物に特定のオルガノシリケート及び／又はその縮合物を配合してなる塗料組成物であって、このものから形成された塗膜は、酸処理後の塗膜表面が水に対する接触角 70 度以下であることを特徴とする上塗り塗料組成物、ならびに該塗料組成物を基材に塗布し、塗膜を形成したのち、塗膜表面を酸で処理することを特徴とする塗膜形成方法に関する。

本発明によれば、耐候性および防汚染性に優れた塗膜を形成する効果が得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	CS チェコスロバキア	KR 大韓民国	PL ポーランド
AU オーストラリア	CZ チェコ共和国	KZ カザフスタン	PT ポルトガル
BB バルバードス	DE ドイツ	LI リヒテンシュタイン	RO ルーマニア
BE ベルギー	DK デンマーク	LK スリランカ	RU ロシア連邦
BF ブルキナ・ファソ	ES スペイン	LU ルクセンブルグ	SD スーダン
BG ブルガリア	FI フィンランド	LV ラトヴィア	SE スウェーデン
BJ ベナン	FR フランス	MC モナコ	SI スロヴェニア
BR ブラジル	GA ガボン	MG マダガスカル	SK スロバキア共和国
BY ベラルーシ	GB イギリス	ML マリ	SN セネガル
CA カナダ	GN ギニア	MN モンゴル	TD チャード
CF 中央アフリカ共和国	GR ギリシャ	MR モーリタニア	TG トーゴ
CG コンゴー	HU ハンガリー	MW マラウイ	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	NE ニジェール	US 米国
CI コート・ジボアール	IT イタリー	NL オランダ	UZ ウズベキスタン共和国
CM カメルーン	JP 日本	NO ノルウェー	VN ベトナム
CN 中国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NZ ニュージーランド	

明細書

上塗り塗料組成物及びその塗膜形成方法

技術分野

5 本発明は、特に耐候性、耐汚染性に優れた塗膜を形成する上塗り塗料組成物及びその塗膜形成方法に係る。

背景技術

従来、屋外の基材（例えば建造物、表示物、ガードフェンス、器具、
10 機械など）には、装飾又は保護を目的として耐候性に優れた屋外用塗料が塗装されている。

現在、屋外用として使用されている塗料としてはポリウレタン樹脂系塗料、フッ素樹脂系塗料などが例示されるが、このものはバクロ中に砂塵、鉄粉、雨（酸性雨）、太陽光線などの影響によって塗装物表面が汚れ易くなり塗膜外観が悪くなるという欠点がある。
15

上記した塗料以外にもアルコキシラン基含有重合体を樹脂成分とするシリコン樹脂系塗料が高耐候性のものとして使用されているが、このものはバクロ期間が6ヶ月程度と長くなると塗膜表面の汚れは少なくなるが、これより短い場合に塗膜表面が汚れ易いという問題点が残されていた。
20

また、表面の汚れを防止する方法として、特開昭61-221282号公報に、成型品の表面にアルキルシリケートの有機溶剤溶液を塗布する方法及び熱可塑性樹脂成形品中にアルキルシリケートを練り込む方法が開示されている。しかしながら、これらの方法によって得られたものは耐汚染性の保持性、耐久性が劣るという欠点があった。
25

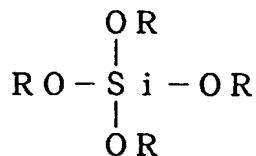
本発明者等は、上記した欠点を解消するために鋭意研究を重ねた。そ

の結果、有機塗料組成物にオルガノシリケート及びその縮合物を配合した塗料組成物が、汚れ難い（耐汚染性の良い）塗膜を提供するものであることを見い出し、本発明を完成するに至った。

5

発明の開示

即ち、本発明は有機塗料組成物に、下記一般式



10 (式中、Rは同一もしくは異なって水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す。)

で表わされるオルガノシリケート及び／又はその縮合物を配合してなる塗料組成物であって、このものから形成された塗膜は、酸処理後の塗膜表面が水に対する接触角70度以下であることを特徴とする上塗り塗料組成物並びに該上塗り塗料組成物を基材に塗布し塗膜を形成したのち、塗膜表面を酸で処理することを特徴とする塗膜形成方法に係る。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明上塗り塗料組成物で用いる有機塗料組成物は、溶剤系有機塗料組成物、水系有機塗料組成物、溶剤及び水を含有しない液状有機塗料組成物及び粉体塗料組成物などが含まれる。

20

溶媒系有機塗料組成物としては反応硬化形有機樹脂を樹脂成分として含有する反応硬化形塗料組成物が含まれる。

25

反応硬化形塗料組成物は、これ自体反応硬化して架橋塗膜構造を形成することができる硬化性樹脂組成物を有機溶剤に溶解もしくは分散してなるものである。

また、反応硬化形塗料組成物は、最終的に形成される硬化塗膜の硫酸水処理後の塗膜表面が水に対する接触角 70 度以下となるものが使用される。

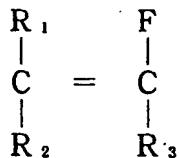
該反応硬化形塗料組成物としては、上記した条件を満足するものであれば特に制限されず従来から公知のものを選択して使用することができるが、中でも水酸基含有樹脂を基体樹脂とするものが、長期間の屋外バクロにおいて耐汚染性に優れた塗膜を形成するのでこのものを用いることが好ましい。

水酸基含有樹脂としては、具体的にはフッ素系樹脂、アクリル系樹脂、
10 ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、シリコーン系樹脂などの樹脂及びポリエステル変性アクリル樹脂などの変性樹脂などが含まれる。これらの中でも特にフッ素系樹脂及びアクリル系樹脂を用いたものは耐汚染性に優れた効果を発揮するのでこのものを用いることが好ましい。

上記水酸基含有フッ素樹脂としては水酸基含有ラジカル重合性不飽和
15 単量体 (a)、フルオロオレフィン (b) 及び必要に応じて他のラジカル重合性不飽和単量体 (c) とを共重合反応させて得られるものが含まれる。

上記水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体 (a) としては、フルオロオレフィンとラジカル共重合可能なラジカル重合性不飽和二重結合及び水酸基を有するものであり、具体的には、例えばヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル等のヒドロキシアリカルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテルなどのヒドロキシアリルエーテルが好適に使用できる。

前記フルオロオレフィン (b) としては下記一般式



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はH、F及びC1を示す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は同一もしくは異なってもよい。)で表わされるものが使用できる。
具体的には、例えばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化塩化エチレン及び四フッ化エチレン等が挙げられる。中でも好ましくは耐久性及び耐汚染性に優れた塗膜が得られることから四フッ化エチレン及び三フッ化塩化エチレンである。

他のラジカル重合性不飽和単量体(c)としては、前記フルオロオレフィンとラジカル共重合可能な不飽和二重結合を有するものであり、要求される塗膜性能に応じて、従来から公知の単量体から選択して使用できる。具体的には、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブチレン-1等の如き α -オレフィン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル等の如きビニルエーテル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ピバリック酸ビニル、カプリル酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル類；酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロペニルなどの脂肪酸イソプロペニルエステル類などが挙げられる。

また、該水酸基含有フッ素系樹脂はカルボキシル基を有することができる。該カルボキシル基は例えば水酸基含有フッ素樹脂中の水酸基の一部と多塩基酸無水物(例えば無水イタコン酸、無水コハク酸など)とを付加反応させることに導入できる。

また、上記した以外にも水酸基含有フッ素樹脂として、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基を一端に有し、他端にエチ

レン性二重結合を有する単量体 (d) 、水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体 (e) 及びその他のラジカル重合性不飽和単量体 (f) を共重合反応させて得られる重合体が使用できる。

5 パーフロオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基と一緒に有し、他端にエチレン性二重結合を有する単量体 (d) としては、好ましくはパーフルオロブチルエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、パーフルオロイソノニルエチルメタクリレート、パーフルオロデシルエチルメタクリレートなどが挙げられる。

10 水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体 (e) としては、好ましくはアクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル及びメタクリル酸ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

15 その他のラジカル重合性不飽和単量体 (f) としては、好ましくはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリルなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキル (C_{1-18}) エステル；アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族モノマー；アクリル酸又はメタクリル酸のアミド化合物及びその誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。また、水酸基含有アクリル系樹脂としては、前記水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体 (a) 及び／又は (e) 、前記アクリル酸又はメタクリル酸 (C_{1-18}) のアルキルエステル又は下記その

他のラジカル重合性不飽和単量体 (g) とを共重合反応して得られるものが包含される。

上記その他の重合性不飽和単量体 (g) としては、アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族モノマー；アクリル酸又はメタクリル酸のアミド化合物及びその誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。上記水酸基含有樹脂は、数平均分子量約 2,000～100,000、好ましくは約 5,000～80,000の範囲を有することができる。分子量が約 2,000を下回ると塗膜の耐久性、耐汚染性の保持性が低下し、一方、100,000 を上回ると硬化剤、アルキルシリケートとの相溶性が低下し塗料貯蔵安定性が低下するので好ましくない。

また、水酸基含有樹脂は、水酸基価約 20～200、好ましくは約 50～150 の範囲を有することができる。水酸基価が約 20 を下回ると塗膜の耐久性、耐汚染性の保持性が低下し、一方、200 を上回ると塗膜の耐久性、耐水性、耐汚染性が低下するので好ましくない。

上記水酸基含有樹脂は、例えばアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物などの反応性硬化剤と組合せて使用することができる。

アミノ樹脂としてはメラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等がある。また、このメチロール化アミノ樹脂を適当なアルコールによってエーテル化したものも使用でき、エーテル化に用いられるアルコールの例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-ブ

ロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。

上記ポリイソシアネート化合物は1分子中に2個のイソシアネート基を有する化合物であって、例えばヘキサメチレンジイソシアネートまたはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系、水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族系、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族系等のものがあげられる。

ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、上記ポリイソシアネート化合物に、例えば ϵ -カプロラクタムなどのラクタム系ブロック化剤、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系ブロック化剤、アセトキシムなどのオキシム系ブロック化剤などでブロック化したものなどが挙げられる。

水酸基含有樹脂とアミノ樹脂との混合割合は両者の総合計量で水酸基含有樹脂90～40重量%、好ましくは80～50重量%、アミノ樹脂10～60重量%、好ましくは20～50重量%が良い。上記した範囲をはずれると塗膜の耐汚染性、耐水性、耐候性などが低下するので好ましくない。

また、水酸基含有樹脂と(ブロック)ポリイソシアネート化合物の混合割合は、水酸基含有樹脂の水酸基に対し(ブロック)ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を約0.6～1.5当量、好ましくは約0.8～1.2当量の範囲が良い。配合割合が約0.6当量を下回ると塗膜の耐候性、耐汚染性、耐候性、耐水性などが低下し、一方、約1.5当量を上回ると塗膜の耐汚染性、耐候性などが低下するので好ましくない。

本発明で用いる反応硬化形塗料組成物の硬化性樹脂組成物として、上記した以外にもシラノール基及び／又は加水分解性シリル基、水酸基及

びエポキシ基を必須官能成分として含有する樹脂又は樹脂混合物（以下、このものを単に「基体樹脂」と略すことがある。）に硬化触媒を配合してなるものが使用できる。このものは基体樹脂とオルガノシリケート又はその縮合物とが結合した塗膜が形成できるので長期間にわたって耐汚染性に優れた効果を発揮するといった利点がある。以下、このものについて説明する。

上記塗料で用いる基体樹脂が有する加水分解性シリル基は、水の存在下で加水分解してヒドロキシシラン基を生成する残基であり、例えば C_{1~8} のアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基などのアシロキシ基及び -N(R₄)₂、-ON(R₄)₂、-ON=C(R₄)₂、-NR₅COR₄（式中、それぞれ R₄ は同一もしくは異なって C_{1~8} のアルキル基、アリール基（例えばフェニル基など）、アラルキル基（例えばベンジル基など）を示し、R₅ は H、C_{1~8} のアルキル基を示す。該アルキル基としては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘプチルなどの基が挙げられる。）で表わされる残基などがある。

基体樹脂としては、例えば、

- ① 水酸基含有樹脂（A）、エポキシ基含有樹脂（B）、シラノール基及び／又は加水分解性シリル基を含有する樹脂（C）の3成分を含有する樹脂混合物（以下、「樹脂①」と略す。）、
- ② エポキシ基含有樹脂（B）、シラノール基及び／又は加水分解性シリル基を含有する樹脂（C）の2成分の樹脂混合物であって、かつ樹脂（B）及び樹脂（C）のいずれか一方もしくは両方に水酸基を含有す

る樹脂混合物（以下、「樹脂②」と略す。）、

③ 水酸基、エポキシ基、シラノール基及び／又は加水分解性シリル基を含有する樹脂（以下、「樹脂③」と略す。）
などが挙げられる。

5 樹脂①：

水酸基含有樹脂（A）としては、1分子中に平均2個以上の水酸基を有し、好ましくは数平均分子量が1,000～100,000、好ましくは3,000～80,000のものが使用できる。水酸基が平均2個より少ないと硬化性（ゲル分率）が劣るものとなるので好ましくない。水酸基の数は、耐汚染性、耐水性などの観点から、平均400個以下であることが好ましい。
10 数平均分子量が1,000未満では耐候性、耐汚染性等が劣るものとなり、一方100,000を上回ると他の成分との相溶性が低下して、その結果、硬化が不均一で耐汚染性が劣るものとなるので好ましくない。

15 水酸基含有樹脂（A）としては、従来から公知の樹脂が使用できるが、特に耐候性、耐汚染性などの観点からビニル系重合体を用いることが好ましい。

該ビニル系重合体としては、例えば下記水酸基含有重合性不飽和単量体（h）及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体（i）をラジカル重合して得られる（共）重合体が使用できる。

20 水酸基含有重合性不飽和単量体（h）としては、例えば（h-1）～（h-5）が挙げられる。

（h-1）ヒドロキシアルキルビニルエーテル：ヒドロキシプロピルビニルエーテルなど、

（h-2）アリルアルコール及びメタリルアルコール

25 （h-3）（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル：ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリ

リレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなど、

（h-4）（ポリ）アルキレングリコールモノアクリレート：エチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレートなど、

5 （h-5）（h-1）～（h-4）とラクトン類（例えば ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン）との付加物など。

また、その他の重合性不飽和単量体（i）としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの如き（メタ）アクリル酸のC_{1~24}個のアルキル又はシクロアルキルエステル類；スチレン、ビニルトルエンなどの如きビニル芳香族化合物類；パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロイソノニルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレートなどの如きパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート類及び（メタ）アクリロニトリル類、オレフィン類、フルオロオレフィン類、ビニルエステル類、シクロヘキシル又はアルキルビニルエーテルオレフィン類、ビニルエステル類、シクロヘキシル又はアルキルビニルエーテル類、アリールエーテル類などが挙げられる。

20 エポキシ基含有樹脂（B）は、1分子中に平均2個～300個のエポキシ基を有し、好ましくは数平均分子量が120～100,000、好ましくは240～60,000のものである。エポキシ基の数が平均2個より少ないと耐候性、耐汚染性が劣るものとなるので好ましくない。数平均分子量が120未満の化合物を得ることは困難であり、一方、数平均分子量が100,000を上回ると他の成分との相溶性が劣り、その結果得られる塗膜の耐候性、耐汚染性などが低下するので好ましくない。

エポキシ基含有樹脂（B）としては、エポキシ基含有重合性不飽和單量体（j）（例えば特開平2-160879号公報に記載される一般式（4）～（18）の脂環族ビニルモノマーなど）の単独重合体もしくは前記その他の重合性不飽和單量体（i）との共重合体などが好適に使用できる。

5 シラノール基及び／又は加水分解性シリル基を含有する樹脂（C）としては、例えば γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリシラノール、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどの如きシラノール基及び／又は加水分解性シリル基を有するシランモノマー（k-1）；該シラン化合物（k-1）及びトリアルコキシ又はトリヒドロキシシラン化合物（例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリシラノール）を反応させて得られるシラノール基及び／又は加水分解性シリル基と重合性不飽和基を有するポリシロキサン系マクロモノマー（k-2）（例えば特開平2-160879号公報に記載されるポリシロキサン系マクロモノマー）の単独重合体もしくはその他の重合性不飽和單量体（i）との共重合体及びジフェニルシランジオールなどが好適に使用できる。

20 上記樹脂（A）、（B）及び（C）の配合割合は、これら3成分の総合計量で樹脂（A）5～95重量%、好ましくは20～80重量%、樹脂（B）95～5重量%、好ましくは80～20重量%、樹脂（C）0.1～80重量%、好ましくは1～20重量%の範囲が耐候性、耐汚染性などの点から好ましい。

25 樹脂②：

エポキシ基含有樹脂（B）、シラノール基及び／又は加水分解性シリ

ル基を含有する樹脂（C）としては前記と同様のものが使用できる。

また、樹脂②においては、樹脂（B）及び樹脂（C）のいずれか一方もしくは両方に水酸基を有するが、該樹脂（B）及び樹脂（C）中に水酸基を導入する方法としては、例えば単量体成分として前記水酸基含有重合性不飽和単量体（h）を必須単量体成分として用いることにより行なえる。この場合の水酸基の数は、1分子中に平均1個以上、好ましくは平均400個以下含有させるのが好ましい。また水酸基を導入した樹脂の数平均分子量はそれぞれ1,000～100,000、好ましくは3,000～60,000のものが望ましい。

また、上記樹脂（B）及び（C）の配合割合は、これら2成分の総合計量で樹脂（B）5～95重量%、好ましくは20～80重量%、樹脂（C）95～5重量%、好ましくは80～20重量%の範囲が耐候性、耐汚染性などの点から好ましい。

樹脂②には必要に応じて前記水酸基含有樹脂（A）を配合することができる。

樹脂③：

該樹脂③は、1分子中に平均1個以上、好ましくは平均2～40個のシラノール基及び／又は加水分解性シリル基、1分子中に平均1個以上、好ましくは2～40個のエポキシ基及び1分子中に平均2～200個の水酸基を有することが、耐候性、耐汚染性などの点から好ましい。

樹脂③は例えば前記水酸基含有重合性不飽和単量体（h）、前記エポキシ基含有重合性不飽和単量体（j）、前記シラン化合物（k-1）及び／又は反応物（k-2）、必要に応じてその他の重合性不飽和単量体（i）との共重合体が好適に使用できる。

該単量体（h）～（k-2）の配合割合は、樹脂中の官能基が前記範囲内に入るように配合すればよい。

また樹脂③の数平均分子量は 1,000~100,000、好ましくは 3,000~60,000のものが望ましい。

樹脂③には必要に応じて前記水酸基含有樹脂（A）を配合することができる。上記した樹脂①~③の中でも耐候性、耐汚染性に優れた③の樹脂を用いることが望ましい。

上記塗料で用いる硬化触媒は基体樹脂中のシラノール基、加水分解性シリル基、エポキシ基、水酸基の反応を促進するために使用するものであって、例えばアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、カルシウム、バリウムなどの金属類にアルコキシ基が結合した金属アルコキシド類；該金属アルコキシド類にケト・エノール互変異性体を構成し得るキレート化合物が配位した金属キレート化合物類； AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 Cl 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 SnCl_4 、 FeCl_3 、 BF_3 、 $\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などの如きルイス酸類；有機プロトン酸（メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸など）、無機プロトン酸（リン酸、亜リン酸、ホスフィン酸、硫酸など）のプロトン酸類；ケイ酸アルミニウムなどの如き $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 結合を有する化合物などが好適に使用できる。上記した中でも金属キレート化合物が好ましく、更にはジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-プロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-ブチルアセトアセテート）アルミニウム、モノエチルアセトアセテート・ビス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（プロピオニルアセトナート）アルミニウム、アセチルアセトナート・ビス（プロピオニルアセトナー

ト) アルミニウムなどの如きアルミニウムキレート化合物類; ジイソブロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウムなどの如きチタニウムキレート化合物類; テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの如きジルコニウムキレート化合物類などが好適である。

硬化触媒の配合割合は基体樹脂100重量部に対して、0.01～30重量部、好ましくは0.1～10重量部とする。硬化触媒が0.01重量部未満では耐候性、耐汚染性が低下し、30重量部を上回ると塗膜の耐水性が低下するので好ましくない。

本発明において、反応硬化形塗料組成物に使用される有機溶剤は、前記硬化性樹脂組成物に対して実質的に不活性であり、かつ該硬化性樹脂組成物を溶解もしくは分散が可能なものを從来公知のものから適宜選択して使用できる。具体的には例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、ブタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素等が挙げられる。

該有機溶剤の配合割合は硬化性樹脂組成物との総合計量換算で、約10～95重量%、好ましくは約20～90重量%の範囲が良い。

また、溶剤系有機塗料組成物として、上記した反応硬化形塗料組成物以外に非架橋形塗料組成物も使用できる。

非架橋形塗料組成物は常温もしくは加熱により有機溶剤が揮発することによって塗膜を形成する溶液形もしくは分散形の有機溶剤系塗料組成

物である。

また、該塗料組成物は、形成された塗膜を酸処理した後の塗膜表面が水に対する接触角70度以下となるものである。

該塗料組成物としては、上記した条件を満足するものであれば、特に制限なしに従来から公知のものを選択して使用することができる。具体的には、セルロース誘導体塗料（ニトロセルロースラッカー、アセチルセルロースラッカー、アセチルブチルセルロースラッカー、エチルセルロースラッカーなど）、アクリル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料、塩化ビニル樹脂系塗料、フッ素樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、酢酸ビニル樹脂系塗料、スチレンーブタジエン樹脂系塗料、塩化ビニルオルガノゾル塗料などが挙げられる。

また、有機溶剤は塗料種によって適宜選択すれば良いが、具体的には炭化水素系（ヘキサン、ヘプタンなど）、アルコール系（プロパノール、ブタノールなど）、エーテル系（エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなど）、ケトン系（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、エステル系（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブなど）などが使用できる。

有機溶剤の含有量は約10～95重量%、好ましくは約20～90重量%が良い。

水性塗料組成物は従来から公知の例えば硬化もしくは未硬化形のもの、水溶解、水分散もしくはエマルジョン形のもの及びアニオン、カチオンもしくはノニオン形のものが使用できる。具体的には、塗料種としては例えばアルキド樹脂系、ポリエステル樹脂系、シリコーン樹脂系、フッ素樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、アクリル樹脂系、塩化ビニル樹脂系、酢酸ビニル樹脂系、ポリブタジエン樹脂系及びこれらの変

性樹脂を基体樹脂とするものが挙げられる。また、硬化形としては例えばアミノ硬化形、（ブロック）イソシアネート硬化形、酸化重合硬化形及び活性エネルギー線硬化形などが挙げられる。

水性塗料組成物は、形成された塗膜を酸処理した後の塗膜表面が水に対する接觸角 70 度以下となるものが使用される。

有機溶剤もしくは水を含まない液状塗料組成物は有機溶剤を含まない架橋もしくは非架橋の溶液形もしくは分散形の液状塗料組成物である。具体的には、活性エネルギー線硬化型塗料、塩化ビニルプラスチゾル塗料などが挙げられる。

該塗料組成物を用いて塗膜を形成するには、例えば活性エネルギー線硬化型塗料の場合は紫外線、電子線などの活性エネルギー線を照射することにより、また、塩化ビニルプラスチゾル塗料の場合は加熱することにより塗膜が得られる。

粉体塗料組成物は、粉体用硬化性樹脂組成物を樹脂成分とするものであって、これ自体反応硬化して架橋塗膜構造を形成することができる、従来から公知の熱硬化形粉体塗料組成物が使用できる。

また、粉体塗料組成物は、最終的に形成される硬化塗膜の酸処理後の塗膜表面が水に対する接觸角 70 度以下となるものが使用される。

該粉体用硬化性樹脂組成物としては、例えば官能基を有する粉体用硬化性樹脂に、該粉体用硬化性樹脂中の官能基と反応する硬化剤を配合したものが一般的に使用される。粉体用硬化性樹脂中の官能基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などが含まれる。また、粉体用硬化性樹脂の種類としては、例えばアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂及びこれらの変性樹脂（例えばシリコン変性アクリル樹脂など）が挙げられる。

また、硬化剤としては、例えばポリカルボン酸（アゼライン酸、セバ

シン酸、ドデカン2酸など)、ブロック化ポリイソシアネート (ε -カプロラクタムでブロック化したイソホロンジイソシアネートなど) 及びポリエポキシド (トリグリシジルイソシアヌレートなど) などが挙げられる。

5 粉体用硬化性樹脂組成物として、上記した中でもグリシジル (メタ) アクリレートを共重合体成分として含有するグリシジル基含有アクリル系樹脂を粉体用硬化性樹脂及びドデカン2酸のポリカルボン酸を硬化剤として含有するもの及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレートを共重合体成分として含有する水酸基含有アクリル系樹脂を粉体用硬化性樹脂及びブロック化ポリイソシアネートを硬化剤として含有するものなどのアクリル系硬化性樹脂組成物並びにカルボキシル基含有ポリエステル樹脂を粉体用硬化性樹脂とし、かつトリグリシジルイソシアヌレートなどのポリエポキシドを硬化剤として含有するポリエステル系硬化性樹脂組成物が耐候性、耐汚染性に優れかつシリコン系、フッ素などの硬化性樹脂組成物と比較して比較的安価であることからこのものを用いることが好ましい。

本発明上塗り塗料組成物において、オルガノシリケートは、下記一般式



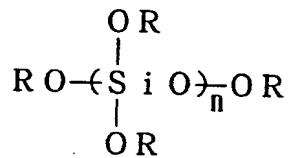
(式中、Rは同一もしくは異なって水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基を示す。)
で表わされるもの及びその縮合物である。Rの炭素数が10を越えたオルガノシリケートを用いると、加水分解速度が遅くなり塗膜の耐汚染性、耐久性などが劣る。

該一般式において炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、例えばアルキル基、アリール基などが例示される。

上記「アルキル基」は、直鎖状又は分枝状のいずれのタイプであってもよく、例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、iso-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、iso-ヘキシル、n-オクチル基などが挙げられるが、中でも炭素数1～3の低級アルキル基が好適である。また、「アリール基」は、単環及び多環のいずれのタイプのものであってもよく、例えばフェニル、トルイル、キシリル、ナフチル基などが挙げられるが、中でもフェニル基が好適である。

本発明で用いるオルガノシリケートの好ましい具体例としては、例えばテトラヒドロキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどが挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組合せたものも使用できる。

また、オルガノシリケートの縮合物としては、前記一般式で表わされるオルガノシリケート同士の分枝状もしくは直鎖状の縮合物であって、縮合度が2～100のものが好ましく、具体的には式：



(式中、Rは前記と同様の意味を示し、nは2～100の整数を示す。)で表わされる縮合物が好ましい。

上記一般式において、nが100を越えると耐汚染性の効果が小さくなるので好ましくない。

本発明で用いるオルガノシリケートとしては、好ましくは一般式のR

が炭素数1～3の低級アルキル基のもの及びその縮合物としてはRが炭素数1～3の低級アルキル基であって縮合度が2～10のものが特に好ましい。

オルガノシリケート及びその縮合物の配合割合は、前記塗料組成物の樹脂固体分100重量部当たり、約0.1～50重量部、好ましくは約1～40重量部の範囲が良い。オルガノシリケート及びその縮合物の配合割合が約1重量部を下回ると塗膜の耐汚染性が劣り、一方、約50重量部を上回ると塗膜が堅くなりワレ、光沢低下などの欠陥を生じる恐れがあるので好ましくない。

本発明上塗り塗料組成物は、上記した以外にも必要に応じて着色剤、充填剤、流動調整剤、可塑剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、前記以外の樹脂（例えばトリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、モノアルコキシシラン及びこれらの低縮合物など）などを配合することができる。

本発明上塗り塗料組成物は、最終的に形成させた硬化塗膜の表面を酸処理し、その塗膜表面が水に対する接触角で70度以下、好ましくは20～65度の範囲に入るものである。接触角は、硬化直後の塗膜を2.5重量%硫酸水20℃、24時間処理（浸漬）し、次いで付着した硫酸水を水洗し、乾燥をおこなったのち、塗膜表面に0.03cc脱イオン水の水滴を滴下し、20℃にて3分後の水滴の接触角を協和化学（株）製コンタクタングルメーターDCAA型にて測定した数値である。接触角が70度より大きくなると耐汚染性、耐久性などが劣る。

本発明上塗り塗料組成物は、前記上塗り塗料組成物を基材に塗布し、次いで室温もしくは加熱することによって硬化塗膜を形成することができる。屋外などに晒された際に酸性雨などの酸成分によって塗膜表面は水に対する接触角が徐々に低下することによって塗膜表面の汚れを防止することができる。

また、本発明においては、上記塗膜を屋外などに晒す前に予め酸で処理しておくことが好ましい。酸で処理することによって初期の段階から塗膜表面の汚れを防止することができる。

上塗り塗料組成物を塗布する基材としては、ガラス、スレート、コンクリートなどの無機質基材；アルミニウム、鉄鋼、亜鉛、錫、銅、ステンレスなどの金属、鉄鋼表面に亜鉛、スズ、クロムなどをメッキした金属、鉄鋼などの表面をクロム酸、リン酸などで処理した金属などの金属基材；ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、A B Sなどのプラスチック基材；ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アルミニウムなどの基材フィルムに接着剤又は粘着剤を設けてなるテープ並びにこれらの基材に必要に応じて公知のプライマー中塗り塗料、上塗り塗料を塗布した基材など広範な基材に塗布することができる。

上塗り塗料組成物の塗装方法は、例えば刷毛塗り、吹付け塗り、ローラー塗り、浸漬塗り、静電粉体塗装などの手段で基材表面に塗布することができる。塗布量は塗料種、塗装手段などによって異なるが、一般には約 $1\sim 500\mu\text{m}$ 、好ましくは約 $10\sim 100\mu\text{m}$ の範囲で充分と考える。塗膜の乾燥は上塗り塗料組成物のタイプに応じて条件を選択することができる。例えば加水分解性シリル基、水酸基及びエポキシ基を必須官能基成分として含有する基体樹脂及び金属キレート化合物を含む上塗り塗料を用いた場合には、室温で約24時間程度もしくは加熱する場合には約 140°C で約20分間程度の乾燥で、また、水酸基含有樹脂を基体樹脂としポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有する上塗り塗料組成物は室温で8時間程度で、また、水酸基含有樹脂を基体樹脂としブロック化ポリイソシアネート化合物又はアミノ樹脂を架橋剤として含有する上塗り塗料組成物は約 140°C ～約30分間程度で十分と考える。また、粉体塗料の場合は一般的には約 $140^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ で約10

秒～約60分間で十分と思われる。

塗膜の酸処理は塗膜表面が水に対する接触角70度以下、好ましくは20～65度の範囲に入るようにおこなわれる。該酸処理方法は上記した条件を満たす方法であれば特に制限はないが、具体的にはpH6以下の酸性水溶液に約5°C～98°Cで処理するのが好ましい。ここで用いる酸としては、例えば硫酸、塩酸、硝酸、リン酸などの無機酸が特に好ましい。処理した塗膜上の酸性水溶液は除去することが好ましい。また、接触角は前記した方法で測定することができる。

10

作用及び発明の効果

本発明上塗り塗料組成物は、従来の成型品の表面にアルキルシリケートの有機溶剤溶液を塗布する方法及び熱可塑性樹脂中にアルキルシリケートを練り込む方法と比較して耐汚染性の保持性、耐久性に優れた効果を発揮するものである。この理由は明らかではないが次のように考える。

15

アルキルシリケートの有機溶剤溶液によって形成される従来の被膜は、該アルキルシリケート自体造膜性が悪いためにヒビワレ、ワレ、チヂミなどの欠陥を生じ、このために屋外に晒された際に雨、太陽、熱、砂塵などの外的因子によって基材からはがれ落ち、耐汚染性の効果がなくなる。また、膜厚を薄くすることによりヒビワレなどの欠陥を少なくすることも可能であるがこのものでは屋外バクロ中に被膜が砂塵などにより摩耗するためその効果を長期間保持することは難しい。

20

これに対して本発明上塗り塗料組成物は、前記した成分から構成されかつ塗膜の接触角が70度以下であることから、塗膜は、塗膜表面層又はその近傍にオルガノシリケート又はその縮合物成分の多い層が形成され、かつ塗膜内部に有機塗膜の多い層が形成され、その結果として表面層のオルガノシリケート又はその縮合物成分が有機塗膜によって補強さ

れ耐汚染性の保持性及び耐久性が向上したものと推察される。

また、熱可塑性樹脂中にアルキルシリケートを練り込む方法は、アルキルシリケートを多量に配合すれば熱可塑性樹脂の性質が失われ加工性などが悪くなり、一方、加工性が失われない程度にアルキルシリケートの配合量を調整したものでは耐汚染性に優れたものが得られず両者を満足するものではない。
5

これに対して本発明上塗り塗料組成物は上記した如く表面層はオルガノシリケート又はその縮合物成分、その内部は有機塗膜で構成され、耐汚染性はオルガノシリケート又はその縮合物成分により、そして耐久性、
10 加工性、付着性などは有機塗膜によって機能の分担を計ることにより耐汚染性と耐久性の両者の性能を満足させる顕著な効果が認められるものである。
15

また、本発明方法によって形成された塗膜は、その塗膜表面層又はその近傍にオルガノシリケート又はその縮合物成分の多い層で形成されかつ該オルガノシリケート又はその縮合物は酸によって高分子量化（縮合）
するので初期の段階から耐汚染性及び耐久性に優れた効果を発揮する。

産業上の利用可能性

本発明にかかる上塗り塗料組成物及びその塗膜形成方法は、建造物、
20 表示物、ガードフェンス、器具、機械などの屋外の基材の塗装に有用である。
25

実施例

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例中の「部」及び
25 「%」は重量基準である。

反応硬化形有機溶剤系塗料組成物

反応硬化形樹脂組成物①

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10.0 部、グリジジルメタクリレート 14.2 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 12.0 部、n-ブチルメタクリレート 63.8 部、アゾビスイソブチルバレロニトリル 2.0 部の混合物をキシレン中でラジカル重合反応して得られる樹脂固体分 50%、数平均分子量 40,000 の樹脂 200 部にトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 1 部を配合したもの。

反応硬化形樹脂組成物②

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 5 部、メチルトリメトキシシラン 95 部、脱イオン水 30 部、98% ギ酸の混合物を 100 °C で 8 時間反応させて得られる数平均分子量 2,500 のシロキサンマクロモノマーを得た。

次いで、上記シロキサンマクロモノマー 15 部、3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート 2.0 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.8 部、n-ブチルメタクリレート 32 部、スチレン 15 部、アゾビスイソブチロニトリル 4 部の混合物を酢酸イソブチル中でラジカル重合反応して得られる樹脂固体分 50%、数平均分子量 8,000 の樹脂 200 部にトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 1 部を配合したもの。

反応硬化形樹脂組成物③

レタン 1026 クリヤー(商標名、関西ペイント(株)社製、アクリルポリイソシアネート硬化形有機溶剤塗料、樹脂固体分 50%)

反応硬化形樹脂組成物④

カンペフロン CW クリヤー(商標名、関西ペイント(株)社製、フッ素ポリイソシアネート硬化形有機溶剤塗料、樹脂固体分 50%)

反応硬化形樹脂組成物⑤

カンペフロン 160 クリヤー(商標名、関西ペイント(株)社製、フ

フッ素アミノ硬化形有機溶剤塗料、樹脂固形分 50 %)

実施例 1 ~ 14

表 1 に記載の配合 (固形分) で実施例 1 ~ 14 のものを得た。

比較例 1 ~ 5

5 表 1 に記載の配合で比較例 1 ~ 5 のものを得た。

塗板の調製

リン酸亜鉛処理した鋼板 (0.8 mm 厚さ) にカンペ焼付プラサフ # 500
アイボリー (商標名、関西ペイント (株) 社製、エポキシ樹脂系下塗り
塗料) を乾燥膜厚が 20 μm になるように塗装し、乾燥を行なったのち、
10 カンペフロン CW (商標名、関西ペイント (株) 社製、フッ素系白上塗
り塗料) を乾燥膜厚が 20 μm になるように塗装し、乾燥を行なって基
材を作成した。

次いで、得られた基材の表面を軽く研磨した後に実施例及び比較例の
ものを乾燥膜厚が 20 μm になるようにバーコーター塗装を行なったの
15 ち表 1 の条件で乾燥を行なって塗装板を作成した。

塗膜性能試験結果を表 1 に示した。

例 1 表施

実施例												比較例																
硬化性樹脂塗料 種類	量	①						②						③						④								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
配 合 比 例 テ ト ラ フ エ ニ ル シ リ ケ ト テ ト ラ エ チ ル シ リ ケ ト テ ト ラ 7 - ニ ル エ チ ル シ リ ケ ト カ ル シ リ ケ ト カ ル シ リ ケ ト カ ル シ リ ケ ト	10																											
	40																											
	10																											
	10																											
	20																											
	20																											
乾 燥 条 件 20℃- 24時間	140℃-30分												140℃-30分												20℃- 24時間			
	水に対する接觸角 ^(*)												61°												**			
	屋外バ ク ロ前 の塗膜外観 ^(*)												○												○			
	3ヶ月 光沢 色 外												100 2.9 3.2 ○												○			
	6ヶ月 光沢 色 外												100 2.4 3.0 ○												○			
	12ヶ月 光沢 色 外												99 2.1 2.8 ○												○			
付 着 性 性	^(*)												○												-			
	^(*)												30												-			

表1中の(*1)～(*3)は下の意味を示す。

(*1) メチルシリケート51、エチルシリケート40及びエチルシリケート48：それぞれコルコート(株)社製の商標名、テトラアルキルシリケートの低縮合物。

5 (*2) 付着性：JIS K-5400 8.5.2ゴバン目テープ法に準じて1mm×1mmのマス目を100個作成し、その表面にテープを密着させ剝離したマス目の剥れ程度を評価した。剥れの全くないもの○、少しマス目のカドが剥れるもの△、マス目が1/3以上剥れるもの×。

10 (*3) 加工性：デュポン衝撃試験器を用い、撃芯端半径1/2インチ、落錘重量500gで試験した。塗面にワレ目の入らない最大の高さを示す。

15 (*4) 水に対する接触角：得られた直後の塗膜を、2.5重量%硫酸水20°C、24時間処理(浸漬)し、次いで付着した硫酸水を水洗し、乾燥をおこなったのち、塗膜表面に0.03cc脱イオン水の水滴を滴下し、20°Cにて3分後の水滴の接触角を協和化学(株)製コンタクタンクルメーターDCAA型にて測定した数値である。なお、**は溶出して測定不可能であった。

(*5) 外観：塗膜表面を目視で観察した。

◎ (塗膜にヒビワレ、ツヤボケ、ハガレなどの欠陥のないもの)

20 ○ (塗膜に若干のヒビワレ、ツヤボケが認められるもの)

△ (塗膜にヒビワレ、ツヤボケ、ハガレが認められるもの)

* (塗膜に著しい、ヒビワレ、ツヤボケ、ハガレが認められる
もの)

25 (*6) 光沢保持率：(屋外バクロ後の60度鏡面反射率/屋外バクロ前の60度鏡面反射率)×100で求めた数値。

色差：バクロ前とバクロ後の色差をJIS Z8730に基づいて

ΔE^* を求めた。

外観：(*5)と同様の方法で評価した。

実施例14は硬化直後の塗膜を2.5重量%硫酸水20°C、24時間処理(浸漬)し、次いで付着した硫酸水を水洗し乾燥をおこない処理したもの5を屋外バクロ試験、付着性及び加工性の試験用として用いた。(なお、該実施例以外のもの及び比較例はこれらの処理を行なわない塗膜を用いた。)

非架橋形有機溶剤系塗料組成物

10 フッカロン(白)：商品名、関西ペイント(株)社製、フッ素樹脂系塗料、樹脂固形分34%

アクリック2000GL(白)：商品名、関西ペイント(株)社製、アクリル樹脂系塗料、樹脂固形分30%

ビニポン100(白)：商品名、関西ペイント(株)社製、塩化ビニル樹脂系塗料、樹脂固形分27%

15 マルチタイル上塗AC(白)：商品名、関西ペイント(株)社製、酢ビアクリル樹脂系塗料、樹脂固形分25%

KPカラー4009(白)：商品名、関西ペイント(株)社製、塩化ビニルゾル樹脂塗料、樹脂固形分85%

無溶剤形塗料組成物

20 ゾンネ上塗W-2000クリヤー：商品名、関西ペイント(株)社製、ウレタンアクリレート樹脂系紫外線硬化塗料、樹脂固形分100%

実施例15～25

表2に記載の非架橋形又は無溶剤形塗料組成物及びオルガノシリケート及びその縮合物を配合し、実施例15～25の塗料を得た。(表2において、配合割合は塗料組成物の樹脂固形分100重量部当たりオルガノシリケート及びその縮合物の重量部である。)

比較例 6 ~ 1 1

表 2 に記載の非架橋形又は無溶剤形塗料組成物を比較例として用いた。

表 2

		実 施 例										比 較 例						
		1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	6	7	8	9	1.0	1.1
塗 料 組 成 物	非 架 構 形	フ ッ カ ロ ン (白)	100	100	100	100	100						100					
		非 アクリック 2000GL (白)						100					100					
	ビニ ポ ン 100 (白)								100				100					
	マルチタイル上塗AC (白)									100				100				
	KPカラーレ 4009 (白)										100			100				
	無溶 剤形	ソ ン ネ 上塗W-2000クリヤー										100			100			
													100					
	オルガノシリケート	テトラフェニルシリケート	20									20						
		テトラエチルシリケート		10								20						
		テトラフェニルエチルシリケート			20								20					
		メチルシリケート 51*				20												
		エチルシリケート 40*					20							20				
		エチルシリケート 48*						20						20				

* メチルシリケート 51、エチルシリケート 40 及び 48 はそれぞれコルコート(株)社製の商標名、テトラアルキルシリケートの低縮合物
(以下同様の意味を表わす。)

塗膜外観及び性能

結果は表3に示す。

塗板の調整

実施例15～24及び比較例6～10：リン酸亜鉛処理鋼板（0.8mm厚さ）にカンペ焼付プラサフ#500アイボリー（商品名、関西ペイント（株）社製、エポキシ樹脂系下塗り塗料）を乾燥膜厚が20μmになるように塗装し、乾燥を行なったのちその上に実施例及び比較例に相当する塗料を塗装し、次いで、室温又は加熱により有機溶剤を揮発させて、実施例及び比較例に相当する塗板を調整した。

実施例25及び比較例11：リン酸亜鉛処理鋼板（0.8mm厚さ）にカンペ焼付プラサフ#500アイボリー（商品名、関西ペイント（株）社製、エポキシ樹脂系下塗り塗料）を乾燥膜厚が20μmになるように塗装し、乾燥を行なったのち、その上にレタン1026白（商品名、関西ペイント（株）社製、アクリルポリイソシアネート樹脂系塗料）を乾燥膜厚が20μmになるように塗装し、乾燥を行なったのち、その上に実施例及び比較例の塗料を塗装し、次いで紫外線を照射し硬化させ実施例及び比較例に相当する塗板を調整した。

(*4)～(*6)は前記と同様の意味を表わす。

(*7)処理：得られた塗膜を2.5重量%硫酸水20°C、24時間浸漬し、次いで付着した硫酸水を水洗し室温で乾燥をおこなったものを処理ありとし、また、これらの処理をおこなわないものをなしとした。

52

水性塗料組成物

ビニデラックス 300（白）：商品名、関西ペイント（株）社製、アクリル樹脂エマルション塗料。

5 アスカ（白）：商品名、関西ペイント（株）社製、自己架橋アクリル樹脂系水性塗料。

アレスゴムテックス（白）：商品名、関西ペイント（株）社製、アクリルゴムラテックス塗料。

10 アクリルメラミン（白）：アクリル樹脂（水酸基価 100、酸価 60）／ブチル化メラミン樹脂（樹脂固体分重量比 60／40）／ジエタノールアミン（中和当量 0.8）／チタン白（樹脂 100 重量部に対して 80 重量部）の水分散化物。

実施例 26～34

15 表 4 に記載の水性塗料組成物及びオルガノシリケート及びその縮合物を配合し、実施例 26～34 の塗料を得た。（表 4 において、配合割合は塗料組成物の樹脂固体分 100 重量部当たりオルガノシリケート及びその縮合物の重量部である。）

比較例 12～15

表 4 に記載の水性塗料組成物を比較例として用いた。

表 4

塗膜外観及び性能

結果は表 5 に示す。

塗板の調整

実施例 2 6 ~ 3 4 及び比較例 1 2 ~ 1 5 : リン酸亜鉛処理鋼板 (0.8
5 mm 厚さ) にカンペ焼付プラサフ # 5 0 0 アイボリー (商品名、関西ペイ
ント (株) 社製、エポキシ樹脂系下塗り塗料) を乾燥膜厚が 2 0 μ m に
なるように塗装し、乾燥を行なったのちその上に実施例及び比較例に相
当する塗料を塗装し、次いで、室温 (2 0 °C - 2 4 時間、ビニデラ 300、
10 アスカ及びアレスゴムテックス) 加熱 (1 8 0 °C - 2 0 分間、アクリル
メラミン) により乾燥させて、実施例及び比較例に相当する塗板を調整
した。

(* 4) ~ (* 7) は前記と同様の意味を表わす。

5

粉体塗料組成物

実施例 3 5～4 3

表 6 に記載の成分をヘンシェルミキサーで混合し、ブスコニーダー P R 4 6 (スイス: ブス社製) 混練機で吐出量 3 0～7 0 kg/H、温度 8 0
5 ～1 2 0 °C、スクリュー回転数 1 0 0 rpm の条件で混練する。混練物を
3～6 mm 厚の平板状に取り出し速やかに冷却する。

その後 2～3 mm 大に粗粉碎後アトマイザー (富士産業 (株) 製) を用
いて微粉碎する。そして 1 5 0 メッシュ標準ふるいを用いてふるい分け
る。粗粒を除去して実施例 3 5～4 3 の粉体塗料組成物を得た。

10 比較例 1 6～1 8

表 6 に記載の成分を実施例 3 5 と同様にして粉体塗料組成物を得た。

表 6 中の各成分は次の通りである。なお、表 6 中の各成分の配合割合
は重量部を示す。

15 樹脂

アクリル樹脂 A : メチルメタクリレート / スチレン / n-ブチルア
クリレート / グリシジルメタクリレート = 3 7 / 2 0 / 2 3 / 2 0 (重
量比)、重量平均分子量 7,000、ガラス転移温度約 4 0 °C

20 アクリル樹脂 B : メチルメタクリレート / スチレン / n-ブチルア
クリレート / ヒドロキシエチルメタクリレート = 4 1 / 1 5 / 2 4 / 2 0
(重量比)、重量平均分子量 5,000、ガラス転移温度約 4 0 °C

ポリエステル樹脂 A : ウララック P-2400 (カルボキシル基含有ポ
リエステル樹脂、DSM レジンズ BV 社製、商品名)

硬化剤

25 (* 8) B-1530 : ダイセルヒュルス社製、商品名、ε-カプロラク
タムでブロック化されたイソホロンジイソシアネート。

表 6

成 分 及 び 配 合 割 合	実 施 例							比 較 例
	3 5	3 6	3 7	3 8	3 9	4 0	4 1	
アクリル樹脂 A	100	100	100	100	100	100	100	100
アクリル樹脂 B								
ポリエステル樹脂 A							100	100
ドデカヘン 2 酸	20	20	20	20	20	20	20	100
硬化剤 B-1530 (**)							20	
トリグリジルイソシアヌレート							7	
テトラフェニルシリケート	20						7	7
テトラエチルシリケート	10					40		
テトラフェニルエチルシリケート	20							
メチルシリケート 51 (**)							20	
エチルシリケート 40 (**)							20	
エチルシリケート 48 (**)						20	20	20

塗膜外観及び塗膜性能試験

実施例 3 5 の粉体塗料組成物をリン酸亜鉛処理した鋼板 (0.8 mm厚さ) に硬化膜厚が約 60 μm になるように静電粉体塗装をおこない、次いで 170 °C - 30 分間加熱をおこなったもの（処理なし）を用いて評価した。続いて得られた硬化塗膜を 2.5 重量% 硫酸水 20 °C、24 時間処理（浸漬）し、次いで付着した硫酸水を水洗し室温で乾燥をおこなったもの（処理あり）を用いて評価した。

実施例 3 6 ~ 4 3 及び比較例 1 6 ~ 1 8 の粉体塗料組成物を実施例 3 5 と同様にして硬化塗膜を得たのち処理をおこなったものを用いて評価した。

なお、比較例 1 9 は比較例 1 6 の粉体塗料組成物を比較例 1 6 と同様の方法で硬化塗膜を形成し、次いでこの硬化塗膜の表面にテトラエチルシリケートを約 10 μm になるように塗布し 20 °C で 24 時間乾燥をおこなった。続いて得られた塗膜を比較例 1 6 と同様にして硫酸水処理、水洗、乾燥をおこなったものを用いて評価した。

結果は表 7 に示す。

得られた塗膜の外観及び性能の試験方法、評価基準は次の通りである。

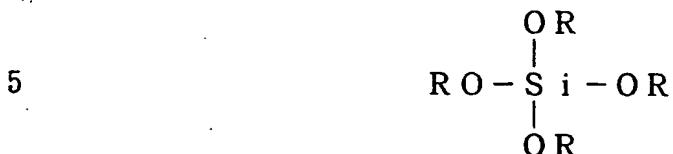
(* 2) ~ (* 6) は前記と同様の意味を示す。

表 7

		実 施 例								比較例			
理		なし	あり	なし								なし	
付 着 性 (*2)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加 工 性 (*3)	30	30	30	30	30	30	30	40	30	30	40	30	-
水に対する接触角 (*4)	64	62	63	62	62	58	61	58	59	59	90	89	**
屋外ベック口前の塗膜外観 (*5)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
屋外バク口試験 (*6)	1ヶ月	光沢保持率 色外	100 3.5 ○	100 6.0 ○	— — —								
3ヶ月	光沢保持率 色外	100 3.3 ○	100 3.5 ○	100 3.3 ○	100 3.2 ○	100 3.4 ○	100 3.1 ○	100 2.2 ○	100 3.2 ○	100 2.0 ○	100 7.0 ○	100 7.8 ○	100 8.2 ○
6ヶ月	光沢保持率 色外	98 3.4 ○	98 3.3 ○	97 3.1 ○	98 3.1 ○	97 2.9 ○	98 3.3 ○	97 2.1 ○	99 3.0 ○	97 1.9 ○	98 1.9 ○	97 9.0 ○	67 9.2 ○

請求の範囲

1. 有機塗料組成物に、下記一般式



(式中、Rは同一もしくは異なって水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す。)

で表わされるオルガノシリケート及び／又はその縮合物を配合してなる
10 塗料組成物であって、このものから形成された塗膜は、酸処理後の塗膜
表面が水に対する接触角70度以下であることを特徴とする上塗り塗料
組成物。

15 2. 有機塗料組成物が反応硬化形有機樹脂を樹脂成分として含有する請求項1記載の塗料組成物。

3. 有機塗料組成物が有機溶剤系塗料組成物である請求項1記載の塗料
組成物。

4. 有機塗料組成物が粉体塗料組成物である請求項1記載の塗料組成物。

5. 有機塗料組成物が水酸基含有有機基体樹脂及びアミノ樹脂架橋剤を
反応硬化形有機樹脂として含有する請求項1または2記載の塗料組成物。

20 6. 有機塗料組成物が水酸基含有有機基体樹脂及び(ブロック化)ポリ
イソシアネート化合物架橋剤を反応硬化形有機樹脂として含有する請求
項1または2記載の塗料組成物。

25 7. 有機塗料組成物が、シラノール基及び／又は加水分解性シリル基、
水酸基及びエポキシ基を必須官能基成分として含有する樹脂又は樹脂混
合物及び硬化触媒を反応硬化形有機樹脂として含有する請求項1または
2記載の塗料組成物。

8. オルガノシリケートの一般式において、Rが炭素数1～3の低級アルキル基である請求項1記載の塗料組成物。
9. オルガノシリケートが縮合度2～10である請求項1記載の塗料組成物。
- 5 10. オルガノシリケートの配合割合が有機塗料組成物の樹脂固形分100重量部当たり0.1～50重量部である請求項1記載の塗料組成物。
11. 接触角が20～65度である請求項1記載の塗料組成物。
12. 反応硬化形有機樹脂がアクリル系及び／又はフッ素系の重合体である請求項2記載の塗料組成物。
13. 有機塗料組成物が、シラノール基及び／又は加水分解性シリル基と重合性不飽和基とを有するシランモノマー及びシラノール基及び／又は加水分解性シリル基と重合性不飽和基とを有するポリシロキサン系マクロモノマーから選ばれる少なくとも1種のシラノール基及び／又は加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマー、水酸基含有重合性不飽和モノマー、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー及び必要に応じてその他重合性不飽和モノマーをラジカル共重合反応させて得られる共重合体である請求項7記載の塗料組成物。
14. 硬化触媒が金属キレート化合物である請求項7記載の塗料組成物。
- 20 15. 水酸基含有有機基体樹脂がアクリル系及び／又はフッ素系の重合体である請求項5または6記載の塗料組成物。
16. 請求項1に記載の塗料組成物を基材に塗布し、塗膜を形成したのち、塗膜表面を酸で処理することを特徴とする塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C09D7/12, C09D5/00, C09D183/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C09D7/12, C09D5/00, C09D5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 4-117473 (Daihachi Kagaku Kogyo K.K.), April 17, 1992 (17. 04. 92), Claim (Family: none)	1-16
A	JP, A, 4-100873 (Ube Industries, Ltd.), April 2, 1992 (02. 04. 92), Claim (Family: none)	1-16

<input type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/>	See patent family annex.
"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search December 8, 1993 (08. 12. 93)	Date of mailing of the international search report December 21, 1993 (21. 12. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 93/01360

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl^b C09D7/12, C09D5/00, C09D183/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl^b C09D7/12, C09D5/00, C09D5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 4-117473 (大八化学工業株式会社), 17. 4月. 1992 (17. 04. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP, A, 4-100873 (宇部興産株式会社), 2. 4月. 1992 (02. 04. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.12.93

国際調査報告の発送日

21.12.93

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

鐘 尾 みや子

4

J

7 2 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3459